



TITLE:

# Preparation and Magneto-optical Effect of Ferrite-based Composites and Thin Films( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Yao, Situ

---

CITATION:

Yao, Situ. Preparation and Magneto-optical Effect of Ferrite-based Composites and Thin Films. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19728>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	要 斯 図
論文題目	Preparation and Magneto-optical Effect of Ferrite-based Composites and Thin Films (フェライト系複合材料および薄膜の作製と磁気光学効果)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、フェライトをベースとした複合材料ならびに薄膜としてスピネル型フェライトを用いた磁性フォトニック結晶ならびにガーネット型フェライト薄膜を作製し、それらの光学的、磁氣的、磁気光学的性質を調べたものであって、特にガーネット型フェライト薄膜に関しては新しい薄膜合成手法であるミスト CVD 法（ミスト化学気相成長法）を適用して製膜に最適な条件を探索するとともに、薄膜の磁気光学的性質を理論的なモデルを用いて解析することによって磁気光学現象の機構を明らかにしたもので、序章、終章および 4 章で構成されている。</p> <p>序章では、本論文の背景となる磁気光学効果の理論と応用、第 1 章で扱う磁性フォトニック結晶ならびに第 2 章～第 4 章で対象とするガーネット型フェライトの構造と基礎的な磁氣的・磁気光学的性質、ミスト CVD 法の特徴と具体的な適用例について概説している。磁気光学の理論では現象論的かつ微視的視点からファラデー効果について解説し、とりわけガーネット型フェライトに適用してファラデー回転が生じる機構を解明するために必要な微視的モデルを提示している。薄膜合成手法については、ミスト CVD 法が大気圧下において大面積で均質な薄膜を作製することができる点で従来の気相法や液相法と比較して優れた製膜方法であることを説明している。また、ガーネット型フェライトの磁気光学材料としての有用性と高品質薄膜を得ることの重要性について述べ、特に準安定相であるビスマス鉄ガーネット（BIG）の合成が容易ではなく、高機能の薄膜を得る上でミスト CVD 法を適用することの新規性と独創性を強調して、本研究の意義を説明している。</p> <p>第 1 章では、オパール構造を有する 3 次元磁性フォトニック結晶を合成し、フォトニックバンド構造がファラデー効果に及ぼす影響について考察している。界面活性剤を鋳型としたゾル-ゲル法を用いてメソ孔を有するシリカ微小球を単分散状態で合成し、続いてフェロセンカルボキシアルデヒドをメソ孔に含浸したのち 1000℃に加熱してマグヘマイトナノ粒子がメソ孔に析出したシリカ微小球集合体を得て、さらにこれを 10 μm のスペーサーを挟んだ 2 枚のスライドガラスの間に充填することにより、オパール構造を持つマグヘマイト含有シリカ微小球から成る磁性フォトニック結晶の作製に成功している。この試料の光透過率の波長依存性を測定することで、620 nm 付近にフォトニックバンドギャップ（PBG）が現れることを確認するとともに、ファラデー効果が PBG 付近で変調を受け、PBG が存在する波長領域ではファラデー回転角の絶対値が PBG の影響がない波長領域に比べて顕著に増加することを明らかにしている。また、PBG の領域内の波長においてファラデー回転角の磁場依存性を測定することにより、低磁場側ではマグヘマイトの超常磁性とシリカ微小球の反磁性の効果が現れるのに対し、高磁場側ではマグヘマイトの磁化が飽和するためシリカの反磁性の効果が顕在化することを見いだしている。さらに、このような PBG におけるファラデー効果の変調が生じる理由として、屈折率の異常分散が左右円偏光で異なるという機構を提案している。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	要 斯 図
<p>第2章では、ミスト CVD 法によるイットリウム鉄ガーネット（YIG）の多結晶薄膜ならびにエピタキシャル薄膜の合成と光学的、磁氣的、磁気光学的性質の測定と解析について述べている。これは、ミスト CVD 法を複酸化物薄膜の合成に適用した数少ない例の一つである。特に <math>\text{Y}_2\text{O}_3</math> 薄膜はミスト CVD 法による製膜が困難であるとされてきたが、ここでは前駆体溶液に含まれる Fe と Y の濃度比、溶媒の種類、基板温度、ポストアニールの温度といった種々のパラメーターが薄膜の組成や結晶相に及ぼす影響を詳細に調べ、YIG が単相で得られる条件を見いだしている。具体的には、Y を含む酸化物の合成のためにはアセトンのような非水系溶媒が有効であること、基板温度の上昇にともない薄膜中の Y の相対的な割合が増加すること、前駆体溶液中の Fe に対する Y のモル比が 1.5 のときに不純物を含まない化学量論組成の YIG 薄膜が得られることなどを明らかにしている。また、基板がシリカガラスおよびガドリニウムガリウムガーネット（GGG）単結晶のときにそれぞれ多結晶ならびにエピタキシャル薄膜が得られ、とりわけエピタキシャル薄膜は均質で表面粗さの小さい良質の薄膜であることを走査型電子顕微鏡観察と原子間力顕微鏡観察によって示し、これらの薄膜が短波長領域において大きなファラデー効果を示すことを実証している。</p> <p>第3章では、ミスト CVD 法を用いて準安定相である BIG のエピタキシャル薄膜を GGG 単結晶基板上に製膜し、その光学的、磁氣的、磁気光学的性質を調べた結果を述べている。ここでも合成条件について詳細な検討を行い、準安定 BIG が単相で成長するために最適な前駆体溶液中の Bi と Fe のモル比、Bi と Fe の原料となる化合物の種類、溶媒の種類、基板温度、ポストアニールの温度などを見いだしている。特に、これまでミスト CVD 法で用いることのできる適切な原料が見いだされていなかった Bi について、<math>\text{Bi}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_3</math> が優れた原料となることを初めて明らかにしている。得られるエピタキシャル薄膜が他の方法で作製した BIG 薄膜を凌ぐ優れた磁気光学特性を有することを実証するとともに、ガーネット型構造中の八面体位置と四面体位置を占める <math>\text{Fe}^{3+}</math> の電子遷移を考慮したモデルによってファラデー回転角の波長依存性を計算し、計算で得られるスペクトルが実測されるものと非常に良く一致することを示している。</p> <p>第4章では、第3章で得られた BIG 薄膜成長のための合成条件に関する知見を活かして、シリカガラス基板を用いて多結晶 BIG 薄膜を合成し、磁気光学効果を中心とした物性を調べている。BIG は準安定相であるためシリカガラス基板上に直接成長させることは難しいが、本研究では YIG あるいは YAG（イットリウムアルミニウムガーネット）をバッファー層として用いることにより単相の多結晶薄膜の合成を実現している。得られる多結晶 BIG 薄膜は第3章で述べたエピタキシャル薄膜と比べて磁化やファラデー回転角が 25%程度小さくなるものの、他の方法で合成された多結晶薄膜の値とは同等の大きさであることを明らかにしている。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、スピネル型フェライトを含む磁性フォトリソニック結晶とガーネット型フェライト薄膜を合成し、それらの光学的、磁氣的、磁気光学的性質を調べ、特にガーネット型フェライト薄膜では新しい薄膜合成手法であるミスト CVD 法（ミスト化学気相成長法）を適用して最適の薄膜合成条件を明らかにするとともに、磁気光学現象の機構を理論的なモデルに基づいて解明することを目的として研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. スピネル型フェライトの一種であるマグヘマイトのナノ粒子がメソ孔に析出したシリカ微小球が規則的に充填したオパール構造の 3 次元磁性フォトリソニック結晶を作製することに成功し、この複合材料が明確なフォトリソニックバンドギャップを示すこと、マグヘマイトに起因するファラデー効果がフォトリソニックバンドギャップの存在する波長領域で大きく変調されることを明らかにした。
2. ミスト CVD 法を利用してガーネット型フェライトの一種であるイットリウム鉄ガーネット (YIG) の多結晶薄膜ならびにエピタキシャル薄膜を作製し、表面粗さなどの形状と磁気光学的性質を評価した。前駆体溶液に含まれる Fe と Y の濃度比、溶媒の種類、基板温度、ポストアニールの温度といった種々のパラメーターを詳細に検討し、化学量論組成の YIG が単相で得られる条件を見だし、特にガドリニウムガリウムガーネット単結晶を基板として成長させたエピタキシャル YIG 薄膜については、均一な膜厚と滑らかな表面を持つ良質の結晶を得ることに成功した。
3. 準安定相であり合成が容易ではないビスマス鉄ガーネットのエピタキシャル薄膜と多結晶薄膜をミスト CVD 法によって作製することに成功した。特にミスト CVD 法による製膜では適切な原料が未知であった Bi を含む酸化物の薄膜化を初めて実現した。また、エピタキシャル薄膜が可視域で大きなファラデー効果を示すことを明らかにするとともに、結晶構造中の四面体位置と八面体位置を占める  $\text{Fe}^{3+}$  の電子遷移を考慮した計算に基づき、実験的に得られるファラデー回転角の波長依存性を定量的に再現できることを示した。

以上、本論文では、フェライト系複合材料および薄膜を合成し、フォトリソニック結晶構造が磁気光学効果に大きく影響することを明らかにするとともに、ミスト CVD 法によって優れた磁気光学特性を持つガーネット型フェライト薄膜が得られることを示しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 2 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。